

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350025

研究課題名(和文) 単分子素子の機構解明を先導する機能性 電子系の創製

研究課題名(英文) Development of new functional pi-conjugated systems for elucidating the mechanisms in single-molecule electronics

研究代表者

家 裕隆 (IE, Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：研究の全体構想は有機合成化学・構造有機化学に基づく機能性 電子系の創出を通じて、単分子エレクトロニクス実現の基盤となる学術的知見を得ることである。この中で本基盤研究では、ボトムアップなアプローチで究極的な素子の微小化が可能な単分子エレクトロニクスの材料として応用可能な化合物開発を行なった。具体的には、不可欠な構成ユニットである“分子導線”と“アンカー”の開発を目的とした。分子導線に関しては、オリゴチオフェンを用いて、分子間相互作用のない“被覆”を導入し、数ナノメートルまで鎖長を伸長させることができた。アンカーに関しては“三脚構造”を特徴とし、正孔をキャリアとする分子開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Single-molecule electronics have attracted a great deal of attention in terms of the bottom-up construction and ultimate miniaturization of electronics. Development of novel materials for this application has become an active area of research. We have designed and synthesized new pi-conjugated systems for the use in “insulated molecular wire” and “anchor” units. Structurally well-defined oligothiophenes with insulation were developed as a key framework of molecular wires. The tripod structures with anchoring functional groups were developed to function as anchor units.

研究分野：構造有機化学

キーワード：合成化学 分子ワイヤ 分子素子

1. 研究開始当初の背景

1974年に Aviram と Ratner は有機単分子に電子素子としての機能を付与することができれば、“単分子エレクトロニクス”が可能になると提唱した。単分子エレクトロニクスは自在に構造変換ができる有機分子の特徴を活かして、分子レベルで素子を組み上げる究極のボトムアップアプローチである。すなわち、現状のトップダウンアプローチで限界に達しつつある電子素子の微小化の道が拓ける。この概念を実現するためには、素子応用に適した化合物開発と単分子の物性計測法の確立の両方の発展が不可欠である。しかし、1990年代後半以降、後者の単分子計測分野の研究が先行しており、例えば、電気伝導特性や電極-有機分子との接合能に関する知見が得られつつある。これに対して、化合物開発は未だ黎明期であり、素子を構築するための構成ユニットの設計・開発指針は暗中模索の状況であった。

2. 研究の目的

研究の全体構想は有機合成化学・構造有機化学に基づく機能性 π 電子系開発を切り口として、単分子エレクトロニクス実現の基盤となる成果を得ることである。そこで、本基盤研究では、単分子素子において不可欠な構成ユニットである“分子導線”と“アンカー”の開発を目的とした。具体的には、10nmスケールの単分散の完全被覆型分子導線、電極と π 電子接合が可能で最高被占軌道(HOMO)を電気伝導に介する三脚型アンカーを設計・開発を標的とした。分子構造-基礎物性-素子機能の相関関係を解明することでユニットの性能を明らかとし、この知見を基に、開発途上の単分子素子材料における設計指針を確立することを目指した。

3. 研究の方法

(1)分子導線：単分子の電気伝導機構は鎖長が数ナノメートル以上に伸長するとトンネル伝導からホッピング伝導に変わることが知られている。しかし、 π 電子系の分子構造と電気伝導機構の相関は解明途上である。これは共役平面性が保たれた単分散の完全被覆型分子導線の合成が困難なためである。そこで本研究では単分散の完全被覆型分子導線を系統的に創出することとした。とりわけ、ホッピング領域の分子開発し、 π 電子系の分子構造と鎖長が電気伝導機構に及ぼす影響を解明することを目指した。

(2)アンカー：申請者はこれまで三脚構造を特徴とするアンカー開発を行なっている。また最近、 π 電子系分子をアンカー官能基として用いると π 電子接合という新しい形式での金属電極との接合が注目されている。申請者が三脚構造分子のアンカー官能基として電子

求引性のピリジン環を用いると、 π 電子接合が起こり、また、分子の最低空軌道(LUMO)が電気伝導に関与していることを示唆する結果を既に得ていた。一方、多くの分子導線は電子豊富な π 電子系で構成されることから、電気伝導はHOMOに関与している。すなわち、申請者の開発状況ではアンカーと分子導線はミスマッチであった。そこで本基盤研究では π 電子接合が可能、かつ、HOMOを経る電気伝導が可能な三脚型アンカーを開発することとした。

4. 研究成果

(1)分子導線：オリゴチオフェンは優れた電子特性を示すため単分子エレクトロニクスの実現に不可欠な分子ワイヤとしての利用が期待されている。しかし、長鎖オリゴチオフェンでは拡張した π 電子系に由来する強い分子間 π - π 相互作用により会合体を形成することが知られている。そのため長鎖単分子の電気伝導度測定は難しい。 π 系の分子間相互作用を排除する手法として、共役骨格上に嵩高い絶縁性置換基を導入して共役骨格を立体的に被覆することが有効と考えられる。しかし、その嵩高い置換基がオリゴチオフェンの共役平面性を阻害することが課題であった。我々はこれまでに被覆ユニットとして嵩高いスピロ置換ジアルキルフルオレンを導入したオリゴチオフェンの開発を行ってきており、チオフェン6量体までの単分子伝導挙動と分子間 π - π 相互作用による π ダイマー形成の阻害を明らかとしてきた。さらなる鎖長の伸長を目指して検討を行なってきたが、その合成は8量体までにとどまっていた。そこで本基盤研究で再検討を行なった結果、この被覆チオフェンの鎖長伸長に有効な反応条件を見出すことに成功し、長鎖被覆型オリゴチオフェンを自在に構築できるようになった。そこでまず、被覆度合と π ダイマー形成の相関について評価を行なった。次いで、鎖長が10 nm程度までに至る被覆型オリゴチオフェンの合成を行った。

被覆能を調節したオリゴチオフェンを開発することができれば、 π ダイマー形成能を精密に制御できるのではないかとこの着想のもとに、共役平面性を保ち、かつ、被覆部位として有効に機能することが明らかな T^{EH} ユニットと無置換チオフェン(U)を組み合わせたオリゴチオフェンを系統的に開発することとした。可溶化基を持たないUユニットと組み合わせることでも有機溶媒への溶解性が低くなることが予想された。そこで、 T^{EH} の可溶化基には2-エチルヘキシルとした。これらの設計を元に、 T^{EH} の導入位置と数を変えた $U(T^{EH}U)_N$ 、 $UT^{EH}U_2T^{EH}U$ 、 $UT^{EH}U_3T^{EH}U$ を設計した(図1)。これらの分子は遷移金属錯体を触媒に用いたカップリング反応と官能基化を組みあわせることで得ることが出来た。

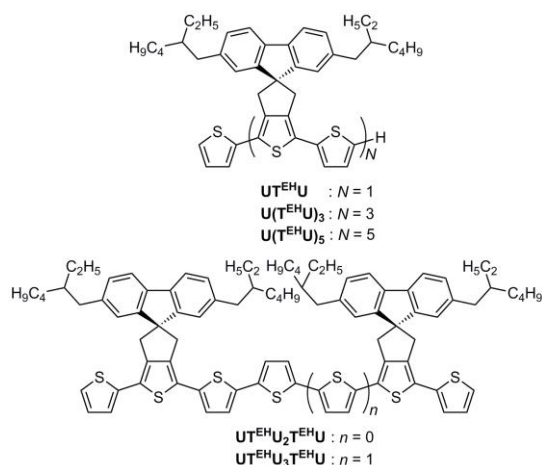


Figure 1. Chemical structures.

得られたオリゴマーの電子吸収スペクトルから、期待どおり高い共役平面性を保持していることが示唆された。そこで、 T^{EH} ユニットが π ダイマー形成に及ぼす影響を検討するため、サイクリックボルタンメトリーでラジカルカチオン種を評価した。その結果、 $U(T^{EH}U)_N$ 、 $UT^{EH}U_2T^{EH}U$ では π ダイマーの形成は確認できなかった。一方、 $UT^{EH}U_3T^{EH}U$ では温度の低下に伴って π ダイマーに起因するピークが生じた (図2)。これらの結果から精密に T^{EH} ユニットの導入位置を設計することでダイマー形成が制御できることが明らかとなった。

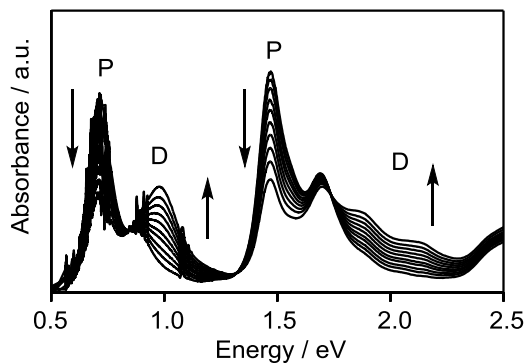


Figure 2. (a) UV-vis-NIR spectra of radical cationic species for $UT^{EH}U_3T^{EH}U$ in CH_2Cl_2 at 298 K and at 223 K. P and D denote polaronic and π -dimeric bands, respectively.

次に、電気伝導機構を明らかにするために、被覆チオフェンのみで構成される長鎖オリゴチオフェン nT^{EH} ($n = 2-24$) の合成を行なった (図3)。これらのオリゴマーは最適化した Stille カップリング反応を用いることで得ることができた。 nT^{EH} の電子吸収スペクトル測定を行なったところ、鎖長伸長に伴って吸収極大の長波長シフトが観測された。これらの電気伝導特性を評価するため、アンカー官能基として SCN 基を両末端に導入した $NCS-nT^{EH}-SCN$ の合成へと展開した。今後、トンネル電子顕微鏡を用いたブレイクジャ

ンクション法での単分子電気伝導測定を評価する予定である。

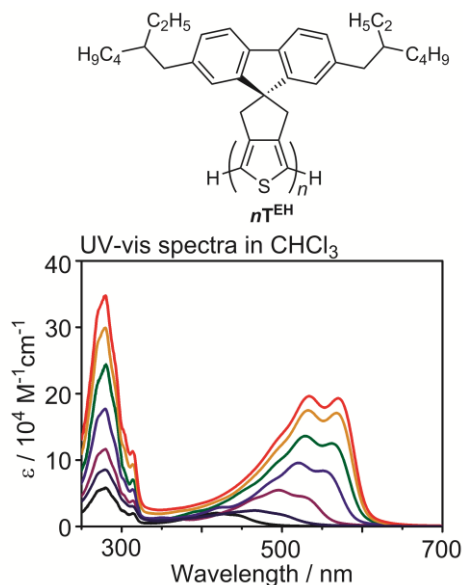


Figure 3. Chemical structures and UV-vis spectra of nT^{EH} in $CHCl_3$.

(2)アンカー：上述したように、我々はこれまでにピリジン基をアンカー官能基とする三脚型化合物を開発している。この化合物はピリジンの π 電子を介して金電極と接合し、LUMO 軌道を介して電気伝導することを特徴とする。そこで π 電子による接合が期待できるアンカー化合物の設計指針を確立することを目的として、本基盤研究では縮合多環芳香族化合物をアンカー官能基に用いた三脚型アンカー化合物 $3Ar-Fc$ を系統的に設計・合成し、金およびグラファイト電極への接合能の評価を行った。なお、単分子膜の評価に向けて、電気化学的に活性なフェロセン部位を導入した分子を用いることとした。三脚型アンカー化合物 $3Ar-Fc$ はトリプロモ体と対応するアリールボラン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により得た (図4)。

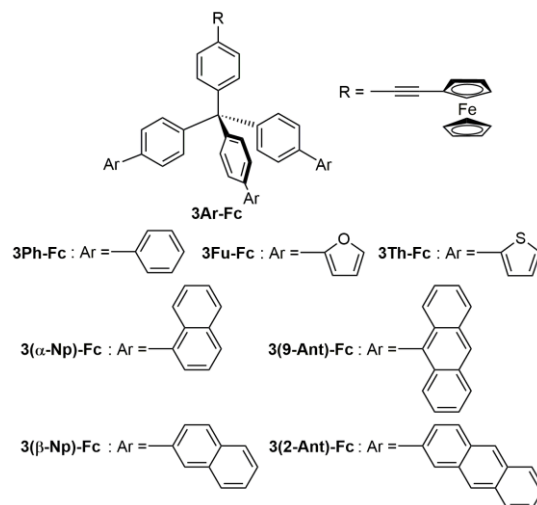


Figure 4. Chemical structures.

3Ar-Fc の塩化メチレン溶液に金電極を 24 時間浸漬した後、洗浄・窒素乾燥することで、これらの単分子膜を作製した。サイクリックボルタメトリー測定で観測された酸化波から吸着量 (Γ) を見積もった結果、ヘテロ環芳香族をアンカーとする化合物で吸着が観測された。なかでも、チオフェンの α 位で結合したアンカー化合物 3Th-Fc が高い吸着能を示した。接合状態に関する知見を得るために 3Th-Fc の金基板上的 XPS 測定を行なった。その結果、金電極上での硫黄原子に由来する $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ の値はそれぞれ 165.1、163.7 eV に観測され、チオフェン環が平行配向で吸着したときの値 (164.6、163.4 eV) と近い値となった。この結果から、チオフェン環の π 電子での接合が示唆された。

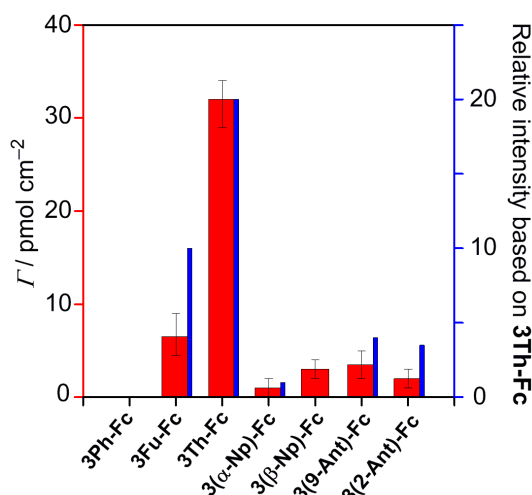


Figure 5. Summary of Γ on Au(111) estimated from CV and relative intensity of Fe $2p_{3/2}$ obtained from XPS.

電気伝導に関与するキャリアを同定するため、温度勾配条件下の熱電測定を行った。その結果ゼーベック係数において、ピリジンアンカーは負の値を示した。これはキャリアが電子であることを意味している。一方、チオフェンアンカーは同条件下で正の値を示した。これは我々の期待どおりキャリアがホールであることを示している。これらの結果からアンカー官能基の調節によってホール伝導に対応可能な π 電子接合アンカーの開発を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① Y. Ie, Y. Okamoto, S. Tone, Y. Aso, Synthesis, Properties, and π -Dimer Formation Behavior of Oligothiophenes Partially Bearing Orthogonally Fused Fluorene Units, 査読有、Chem. Eur. J. 21 (2015) 16688-16695
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201502606>

- ② Y. Ie, K. Tanaka, A. Tashiro, S. K. Lee, H. R. Testai, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Thiophene-Based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, 査読有、J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 3754-3759.
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01662
- ③ J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, M. Saito, I. Osaka, Y. Aso, Enhanced Photovoltaic Performance of Amorphous Copolymers Based on Dithienosilole and Dioxocycloalkene-annulated Thiophene, 査読有、Chem. Mater. 26 (2014) 6971-6978.
DOI: 10.1021/cm503117j
- ④ Y. Ie, T. Sakurai, S. Jinnai, M. Karakawa, K. Okuda, S. Mori, Y. Aso, Three-Dimensional Electron-Accepting Compounds Containing Perylene Bis(dicarboximide)s as n-Type Organic Photovoltaic Materials, 査読有、Chem. Commun. 49 (2013) 8386-8388.
DOI: 10.1039/C3CC43925A
- ⑤ H. Nakamura, Y. Ohto, T. Ishida, Y. Asai, Thermoelectric Efficiency of Organometallic Complex Wires via Quantum Resonance Effect and Long-Range Electric Transport Property, 査読有、J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 16545-16552.
DOI: 10.1021/ja407662m
- ⑥ T. Ohto, I. Rungger, K. Yamashita, H. Nakamura, S. Sanvito, Ab initio theory for current-induced molecular switching: Melamine on Cu(001), 査読有、Phys. Rev. B. 87 (2013) 205439.
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205439>
- ⑦ T. Hines, I. Diez-Perez, H. Nakamura, T. Shimazaki, Y. Asa, and N. Tao, Controlling Formation of Single-Molecule Junctions by Electrochemical Reduction of Diazonium Terminal Groups, 査読有、J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 3319-3322. DOI: 10.1021/ja3106434
- ⑧ M. Endou, Y. Ie, Y. Aso, Encapsulated Oligothiophenes Having Electron-affinity Characteristics, 査読有、Chem. Commun. 48 (2012) 540-542
DOI: 10.1039/C1CC14994F
- ⑨ Y. Ie, M. Endou, A. Han, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Functional Oligothiophenes toward Molecular Wires in Single-Molecular Electronics, 査読有、Pure. Appl. Chem. 84 (2012) 931-943
DOI: 10.1351/PAC-CON-11-10-26
- ⑩ Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, N. Tohnai, M. Miyata, H. Tada, Y. Aso, Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on 4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione Unit, 査読有、Chem. Mater. 24 (2012) 3285-3293

- DOI: 10.1021/cm301985q
- ⑪ Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso, Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances of Donor-Acceptor Copolymers Having Dioxocycloalkene-annelated Thiophenes as Acceptor Monomer Units, 査読有、Macromolecules 45 (2012) 4564-4571
DOI: 10.1021/ma300742r
- ⑫ Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, Y. Aso, Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance of Copolymers Based on Difluorodioxocyclopentene-annelated Thiophene, 査読有、Jap. J. Apply. Phys. 51 (2012) 10NC08-1-3
DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC08

[学会発表] (計 53 件)

- ① 家 裕隆、長鎖被覆オリゴチオフェンの構造物性相関および単分子電気伝導度特性、日本化学会第 96 春季年会、平成 28 年 3 月 27 日、同志社大学・京田辺キャンパス (京都)
- ② Y. Ie, Y. Aso, New π -Conjugated Systems for Single-molecule and Organic Thin-film Electronic Devices, International Symposium on Functional Materials, 2016/1/26, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (OIST), (Okinawa)
- ③ Y. Ie, Y. Aso, Development of Novel Functional Units toward Molecular Architectonics, International Workshop on Molecular Architectonics 2015, 2015/8/5, Shiretoko Grand Hotel (Hokkaido)
- ④ Y. Ie, Y. Aso, Development of Electron-Transporting π -Conjugated Systems for n-Type OFETs, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015/9/2, Osaka Prefecture University (Osaka)
- ⑤ 家 裕隆、分子アーキテクニクスへの応用に向けた有機分子開発、日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 26 日、日本大学・船橋キャンパス (千葉)
- ⑥ Development of New π -Conjugated Systems towards Organic Semiconducting Materials, 8th Singapore International Chemistry Conference, 2014/12/15, National University of Singapore (Singapore)
- ⑦ Y. Ie, Y. Aso, Development of Organic Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics, The 18th SANKEN International the 13th SANKEN Nanotechnology Symposium, 2014/12/11, The Congrès Convention Center (Osaka)
- ⑧ Y. Ie, Synthesis, Properties, and n-Type Performances of Electronegative π -Conjugated Systems Having Fluorine Substituents, International Conference on

- Fluorine Chemistry 2014 Tokyo, 2014/5/30, PACIFICO YOKOHAMA (Yokohama)
- ⑨ 家 裕隆、分子素子への応用を目指した機能性 π 電子系分子の開発、日本化学会第 94 春季年会、平成 26 年 3 月 30 日、名古屋大学・東山キャンパス (名古屋)
- ⑩ 家 裕隆、含フッ素 π 電子系の開発とエレクトロニクス応用、フルオラス科学研究会 第 6 回シンポジウム、平成 25 年 11 月 1 日、岡山国際交流センター (岡山)
- ⑪ Y. Ie, Development of Fluorine-Containing π -Conjugated Systems towards n-Type Organic Semiconducting Materials, 4th International Fluorine Workshop, Tokyo, 2013/4/4, Tokyo Institute of Technology (Tokyo)
- ⑫ Y. Ie, Carbonyl-Bridged Thiazole-Based Conjugation Systems: Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors, International Symposium on Organic Electronics 2012, 2012/12/11, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (OIST), (Okinawa)

[図書] (計 3 件)

- ① Y. Ie, Insulated Oligothiophenes Single-Molecule Electronics - An Introduction to Synthesis, Measurement, and Theory, Springer, 2016, 23 ページ
- ② 家 裕隆、有機エレクトロニクス材料の種類と特徴、プリンテッドエレクトロニクスのすべて (分筆)、日本工業出版、2012、5 ページ

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/omm/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

家 裕隆 (IE Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

(2) 研究分担者

中村恒夫 (NAKAMURS Hisao)

産業技術総合研究所・材料・化学領域

研究戦略部・企画主幹

研究者番号：30345095

(3) 連携研究者

安蘇芳雄 (ASO Yoshio)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：60151065

山田 亮 (YAMADA Ryo)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20343741